

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-126841

(43)Date of publication of application : 21.05.1996

(51)Int.Cl.

B01J 20/32

B01D 53/02

B01J 20/10

C01B 33/12

(21)Application number : 06-267788

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 31.10.1994

(72)Inventor : MIYAIRI YOSHIO  
HATTORI TOSHIO  
TSUBAKI YASUHIRO  
KITAJIMA KAZUO

(54) COATING OF ABSORBING AND DESORBING AGENT, ABSORBING AND DESORBING AGENT ELEMENT AND ADSORPTION TYPE REFRIGERATION UNIT

(57)Abstract:

PURPOSE: To attain excellent adhesibility and to prevent the generation of stripping or crack even after repeating a heat cycle and an absorbing and desorbing cycle in a film of a coated silica gel.

CONSTITUTION: This coating method of an adsorbing and desorbing agent comprises a process for forming an oxidized film on a roughened heat transfer surface of a base material, a process for spraying a colloidal silica having adsorbing and desorbing function on the heat transfer surface heated at 150-200° C to stick it thinly to the whole surface, a process for applying a silica gel wetted by the colloidal silica and having strong absorbing and desorbing function thereon and a process for further repeatedly spraying thereon the colloidal silica after that.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-126841

(43)公開日 平成8年(1996)5月21日

| (51)Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|--------|-----|--------|
| B 0 1 J 20/32            |      |        |     |        |
| B 0 1 D 53/02            | Z    |        |     |        |
| B 0 1 J 20/10            | A    |        |     |        |
| C 0 1 B 33/12            | C    |        |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁)

|          |                  |         |  |
|----------|------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平6-267788      | (71)出願人 | 000006208<br>三菱重工業株式会社<br>東京都千代田区丸の内二丁目5番1号      |
| (22)出願日  | 平成6年(1994)10月31日 | (72)発明者 | 宮入 嘉夫<br>愛知県名古屋市中村区岩塚町字高道1番地<br>三菱重工業株式会社名古屋研究所内 |
|          |                  | (72)発明者 | 服部 敏夫<br>愛知県名古屋市中村区岩塚町字高道1番地<br>三菱重工業株式会社名古屋研究所内 |
|          |                  | (72)発明者 | 椿 泰廣<br>愛知県名古屋市中村区岩塚町字高道1番地<br>三菱重工業株式会社名古屋研究所内  |
|          |                  | (74)代理人 | 弁理士 鈴江 武彦  |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 吸脱着剤の被覆方法、吸脱着剤エレメント及び吸着式冷凍装置

(57)【要約】

【目的】本発明は、コートしたシリカゲルの皮膜が密着性に優れ、かつ、熱サイクル及び吸脱着サイクルを繰り返しても剥離や亀裂が発生することはない事等を主要な目的とする。

【構成】基材の伝熱表面を粗面化した後、酸化皮膜を形成する工程と、伝熱表面を150℃～200℃の加熱状態にして吸脱水作用のあるコロイダルシリカを吹き付け表面全体に薄く付着させる工程と、この後コロイダルシリカで湿らせた吸脱水作用の強いシリカゲルを塗り付ける工程と、この後コロイダルシリカを繰り返し吹き付ける工程とを具備することを特徴とする吸脱着剤の被覆方法。

**【特許請求の範囲】**

**【請求項 1】** 基材の伝熱表面を粗面化した後、酸化皮膜を形成する工程と、伝熱表面を 150℃～200℃の加熱状態にして吸脱水作用のあるコロイダルシリカを吹き付け表面全体に薄く付着させる工程と、この後コロイダルシリカで湿らせた吸脱水作用の強いシリカゲルを塗り付ける工程と、この後コロイダルシリカを繰り返し吹き付ける工程とを具備することを特徴とする吸脱着剤の被覆方法。

**【請求項 2】** 前記基材がアルミニウム又はアルミニウム合金であり、前記酸化皮膜を熱水により形成したことを特徴とする請求項 1 記載の吸脱着剤の被覆方法。

**【請求項 3】** 前記基材が銅又は銅合金であり、前記酸化皮膜を硝酸により形成したことを特徴とする請求項 1 記載の吸脱着剤の被覆方法。

**【請求項 4】** チューブの表面よりフィンを取り起こしてなるフィンチューブの表面を吸脱着剤の皮膜によって被覆したことを特徴とする吸脱着剤エレメント。

**【請求項 5】** 吸脱着剤を請求項 1 記載の方法により被覆させたことを特徴とする請求項 4 記載の吸脱着剤エレメント。

**【請求項 6】** 請求項 4 記載の吸脱着剤エレメントを内蔵する吸脱着カラムを備えていることを特徴とする吸着式冷凍装置。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【産業上の利用分野】** 本発明は、吸着式冷凍装置、その吸脱着剤エレメント及びこの表面を被覆するのに好適な吸脱着剤の被覆方法に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】** 近年、フロンがオゾン層を破壊することが判明したため、フロンの代わりに水の潜熱を利用した吸着式冷凍装置が開発されつつある。図 2 は、従来の吸着式冷凍装置の系統図を示す。図中の符号 21a、21b は吸脱着カラムで、これらの中には吸脱着エレメント 22a、22b が夫々内蔵されている。一方の吸脱着カラム 21a で水蒸気を脱着し、他方の吸脱着カラム 21b で水蒸気を吸着する場合には温排熱等からなる加熱源 23 からの加熱流体がバルブ 24a を経て吸脱着カラム 21a 内に入り、この中に内蔵された吸脱着エレメント 22a を流過すると同時に水、空気等からなる冷熱源 25 からの冷却流体がバルブ 26b を経て吸脱着カラム 21b 内に入り、この中に内蔵された吸脱着エレメント 22b を流過する。

**【0003】** すると、吸脱着エレメント 22a に充填された粒状シリカゲルからなる吸脱着剤から脱着された水蒸気がバルブ 27a を有する配管 28 を経て凝縮器 29 に入り、ここで冷熱源 25 から供給される冷却流体に放熱することによって凝縮液化する。この水はバッファ 30 を経て蒸発器 31 に入り、ここで冷水、冷風等の利用側流体 32 を冷却することによって蒸発気化する。次いで、この水蒸気

はバルブ 33a を有する配管 34 を経て吸脱着カラム 21b 内に入り、その吸脱着エレメント 22b に充填されている吸脱着剤に吸着される。

**【0004】** 水蒸気の吸着及び脱着量が飽和に近づくと、各バルブ 32a、32b、27a、27b、24a、24b、26a、26b が上記と逆に切り換えられる。かくして、吸脱着エレメント 22a で水蒸気が吸着され、吸脱着エレメント 22b で水蒸気が脱着される。以後、上記が交互に繰り返される。吸脱着エレメント 22a、22b は、通常図 3 に示されるように、微小間隔を隔てて互いに平行に配設された多数のフィン 36 と、所定ピッチを隔ててフィン 36 を貫通、かつ、固定された伝熱管 37 と、これらフィン 36 及び伝熱管 37 の間隙内に充填された粒状シリカゲル等の吸脱着剤 38 とからなる。

**【0005】**

**【発明が解決しようとする課題】** しかしながら、従来の吸脱着エレメント 22a、22b においては、吸脱着剤 38 は粒状でフィン 36 及び伝熱管 37 に点接触となるので、伝熱効率が悪い気体と固体間の伝熱が支配的となる。また、伝熱管 37 はこれを拡張することによってフィン 36 に密接させていたため伝熱抵抗が大きい。従って、吸脱着エレメント 22a、22b における伝熱性能が悪く、水蒸気の吸脱着に伴う多量の徐熱、給熱が不十分になるため、水蒸気の吸脱着速度が遅くなり、実用的な吸脱着時間内に吸脱着機能を果たせる吸着剤は一部に限られる。この結果、所定の冷凍能力を出すためには多量の吸脱着剤を充填しなければならないので、吸脱着エレメントが大型となるのみならず、吸脱着に必要な温熱及び冷熱の消費量が増大するという不具合があった。

**【0006】** 本発明はこうした事情を考慮してなされたもので、コロイダルシリカを接着剤かつ吸着剤として少量使用し、主たる吸着剤として高吸脱性シリカゲルを採用してアルミニウムや銅等の基材の表面にコートさせれば、コートしたシリカゲルの皮膜は密着性に優れ、かつ、熱サイクル及び吸脱着サイクルを繰り返しても剥離や亀裂が発生することはない等種々の効果を有する吸着式冷凍装置、その吸脱着剤エレメント及びこの表面を被覆するのに好適な吸脱着剤の被覆方法を提供することを目的とする。

**【0007】**

**【課題を解決するための手段】** 本願第 1 の発明は、基材の伝熱表面を粗面化した後、酸化皮膜を形成する工程と、伝熱表面を 150℃～200℃の加熱状態にして吸脱水作用のあるコロイダルシリカを吹き付け表面全体に薄く付着させる工程と、この後コロイダルシリカで湿らせた吸脱水作用の強いシリカゲルを塗り付ける工程と、この後コロイダルシリカを繰り返し吹き付ける工程とを具備することを特徴とする吸脱着剤の被覆方法である。

**【0008】** 本願第 2 の発明は、チューブの表面よりフィンを削り起こしてなるフィンチューブの表面を吸脱着

剤の皮膜によって被覆したことを特徴とする吸脱着エレメントである。本願第3の発明は、前記吸脱着エレメントを内蔵する吸脱着カラムを備えていることを特徴とする吸着式冷凍装置である。

【0009】

【作用】本発明において、前記基材がアルミニウム又はアルミニウム合金の場合には、酸化皮膜を熱水により形成する。また、前記基材が銅又は銅合金の場合には、酸化皮膜を硝酸により形成する。

【0010】本発明においては、チューブの表面よりフィン10を削り起こしてなるフィンチューブの表面を吸脱着剤を上記方法により被覆させて吸脱着エレメントを構成することができる。更に、本発明においては、上記吸脱着エレメントを吸脱着カラムに内蔵して吸着式冷凍装置を構成することができる。

【0011】

【実施例】以下、本発明の一実施例を図1を参照して説明する。図1は、本発明による吸脱着エレメントの一例を示す。アルミニウム、アルミニウム合金、銅、銅合金等からなる扁平状のチューブ11の表裏両面を削り起こすことによって多数のフィン12が形成されている。このチューブ11の内部には複数の流体通路13が形成されている。そして、これらチューブ11及びフィン12の表面は、吸脱水作用のある多量のシリカゲルと少量のコロイダルシリカからなる吸脱着剤の皮膜14によって被覆されている。

【0012】なお、吸脱着剤の吸脱着性能及びその被覆性に影響を与える因子は、以下の通りとされている。

フィン間隔（ピッチ）：2～10mm

フィン高さ：20mm以下

フィン肉厚：2mm以下

皮膜の厚さ：1～10mm

アルミニウム、アルミニウム合金からなるチューブ11及びフィン12の表面に吸脱着剤の皮膜を形成するには、まず、チューブ11及びフィン12の表面をヤスリ等により粗面化（＃80～150）した後、この表面を塩化メチレン超音波洗浄（2～4分）によって清浄とする。次いで、95～100℃の熱水中で（2～4分間）ペーマイト酸化処理することによってペーマイト酸化皮膜を形成する。しかる後、これを150～200℃の加熱状態で市販のコロイダルシリカ（日産化学製のノーテックスO型又はUP型）の水溶液（20%wt）を吹き付けることによってシリカゲルの皮膜14を形成する。ここで、皮膜14の厚さは20μm～1mm程度が好ましい。コロイダルシリカの皮膜の一層目は約10～30μmと極めて薄くし、その上に多層の皮膜を形成する方法が好ましい。

【0013】次に、吸脱着特性の良好なシリカゲル（富士シリシア製のフジシリカゲルA型又はRD型、粒度は20～5メッシュで極めて粒度を揃えたもの）とコロイダルシリカを重量比約1：1で混ぜ水切りしたものを、コロイダルシリカで皮膜した吸脱着エレメントを約80～155℃の加熱状態でこのコロイダルシリカの皮膜の上に、ほぼ所定のコート量近くまで塗りつけ、速やかに約130℃以上好ましくは150～200℃の加熱状態で含有水分の乾燥に入る。

【0014】この加熱状態を維持したまま、コロイダルシリカの少量吹き付け・乾燥を繰り返して行い、0.1～0.5mm程度の厚さまでコロイダルシリカを被覆させる。種々の供試体の試験結果が下記「表1」に示されている。

【0015】

【表1】

表1

| 条件                         |            | 共試体番号  |       |       |      |       |       |      |       |
|----------------------------|------------|--|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|
|                            |            | 1  | 2     | 3     | 4    | 5     | 6     | 7    | 8     |
| 吸脱着エレメントの伝熱表面の粗面化等の前処理 *1  |            | #80アルミナ粒子によるサンドブラスト処理後、塩化メチレン超音波洗浄（3分）し、次に95～100℃の熱水中でペーマイト酸化処理（3分）を実施 |       |       |      |       |       |      |       |
| コロイダルシリカによる伝熱表面の薄膜コート処理 *1 |            | 伝熱表面の温度：165℃<br>コロコダイルシリカのコート厚さ：約50μm<br>コロコダイルシリカ：日産化学製スノーテックスUP型     |       |       |      |       |       |      |       |
| ※2                         | 種類         | A  | A     | A     | RD   | A     | A     | A    | RD    |
|                            | 粒度         | 10～20  | 10～20 | 10～20 | 約6μm | 10～20 | 30～60 | 5～10 | 10～20 |
|                            | 伝熱表面温度（℃）  | 約100   | 約120  | 約160  | 約155 | 約80   | 約80   | 約80  | 約80   |
|                            | 乾燥温度（℃）1時間 | 約100   | 約120  | 約160  | 約160 | 約160  | 約160  | 約160 | 約160  |
| コートシリカゲルの状態評価              |            | Y  | Y     | ○     | X    | ○     | X     | ○    | X     |

(記号) ○: 塗り付けたシリカゲルは固くかたまっており、衝撃を与えても手で擦っても取れない。

X: 塗り付けたシリカゲルに亀裂が生じ、固まり程度も弱い。

Y: 塗り付けたシリカゲルがもろく崩れやすい。

\*1: 本発明者らの出願特許(特開平6-170219)で示す適性条件を採用している。

\*2: シリカゲルの塗り付け条件

なお、上記表中の粒度の単位はメッシュである。

【0016】なお、シリカゲルの塗り付け、乾燥作業は一度の塗り付け量が余り多いと乾燥後のシリカゲル内に空洞が生じ、シリカゲルのコート量が少なくなるため、複数回に別けて行う方が好ましい。また、試験に採用したコロイダルシリカは日産化学製のスノーテックで、表1にはUP型のものに対する結果を示したが、O型でも同様な結果が得られた。なお、表1中のシリカゲルの種類はフジシリカゲルである。

【0017】銅及び銅化学からなるチューブ11及びフィン12の表面にコロイダルシリカの皮膜14を形成する場合には、これらの表面を粗面化した後、塩化メチレン超音波洗浄によって清浄とする。次いで、常温下でPH1.0の硝酸水溶液に浸漬して硝酸化皮膜を形成する。しかる後、上記と同様の条件でコロイダルシリカの吹き付け、シリカゲルの塗り付けを行ったところ、上記表1と同様の結果が得られた。

【0018】表1の最適条件の中で、供試体番号5でコートしたものの吸脱着特性を調べてみた。即ち、通常の吸着式冷凍装置の操作条件:

吸着条件 関係湿度 約30%

脱着条件 関係湿度 約7%

をJISZ0701(包装用シリカゲル乾燥剤)に記載の方法に従って調湿した。その結果、本法によるコートシリカゲルの水分の吸脱着呼吸量は約12%(g水分変

化量/g吸着剤量)であり、コート前の市販シリカゲルJISA型(フジシリカゲルA型)の約13%に比べ遜色なかった。

【0019】また、UP型のみでコートした場合(本発明者らによる発明で特許出願済み:特開平6-170219)は約8%であり、本発明によるコート法を採用すれば更に水分の吸脱着呼吸量の増大が図れる。

【0020】供試体番号5と同じ条件でコートしたシリカゲルの皮膜の密着性又は剥離性を把握するため、下記条件でヒートサイクルテストを行った。

1サイクル18分;100サイクル実施

20~25℃×5分→昇温2分→80~90℃×10分→降温1分

この結果、コートシリカゲルの皮膜の剥離及び亀裂の発生は認められなかった。

【0021】図1に示す吸脱着エレメント(一体形フィンチューブの表面にシリカゲルコート(日産化学製スノーテックスUP型を約50μmコートした後、富士シリアル化学製フジシリカゲルA型と上記スノーテックスを等重量比で混ぜ、水切りしたものを塗りつけ、更に上記スノーテックスUP型を薄く吹き付けたもの)をコートさせたもの)と図1に示す一体形フィンチューブの表面にシリカゲル一切コートさせないでこれらフィンチューブの間に10~20メッシュの粒状シリカゲル(富士

シリシア化学製JISA型)を充填した吸脱着エレメントを図2に示す吸着式冷凍装置に組み込んで性能評価試験を実施した結果が下記「表2」に示されている。

【0022】

【表2】

表2

| 吸着エレメント                 | 吸着剤量<br>(kg) | カラム容量<br>(ℓ) | 冷凍能力                                     |
|-------------------------|--------------|--------------|--|
|                         |              |              | 伝熱面積・吸着剤量<br>(kcal/h・m <sup>2</sup> ・kg) |
| 本発明(図1)                 | 0.70         | 7.4          | 506                                      |
| 図1のフィンチューブの間に粒状シリカゲルを充填 | 1.15         | 7.4          | 279                                      |

【0023】なお、吸着式冷凍装置の概要は次の通りである。

加熱源 ; 温水 70～90℃

冷熱源 ; 市水 約20℃

発生冷熱 ; 冷風

冷凍能力 ; 300Kcal/h (公称)

上記表2から判るように、吸脱着剤を従来の粒状からコート状に変えることにより、伝熱面積・吸着剤当たりの冷凍能力が約1.8倍に向上した。なお、吸脱着を連続して50回繰り返したが、図1に示す吸脱着エレメントからコートしたシリカゲルの剥離は見られず、また冷凍能力に変化はなかった。

【0024】80℃の温水を用いて平衡脱着状態にしておいた吸脱着カラムを吸着状態に切り換えてから30℃の空気が15℃の冷風になるまでの所用時間を測定した結果は次の通りである。

コートシリカゲル採用 : 約30秒

粒状シリカゲル採用 : 約2分

以上、コロイダルシリカを用いて市販シリカゲルを吸着式冷凍装置の吸脱着エレメントの表面にコートさせた例について説明したが、本発明の皮膜方法は任意の基材の表面にコロイダルシリカを付着させる場合に適用できることは勿論である。

【0025】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、本発明方法によってコロイダルシリカを接着剤かつ吸着剤として少量使用し、主たる吸着剤として高吸脱性シリカゲルを採用してアルミニウムや銅等の基材の表面にコー

トさせれば、コートしたシリカゲルの皮膜は密着性に優れ、かつ、熱サイクル及び吸脱着サイクルを繰り返しても剥離や亀裂が発生することはない。本発明方法によって、市販の高性能シリカゲルをコロイダルシリカを用いてコートすることにより、コロイダルシリカのみによるコートに比べて、水分の吸脱着性能を向上させることができる。

【0026】また、チューブ表面よりフィンを削り起こしてなるフィンチューブの表面にコロイダルシリカを付着させてなる吸脱着エレメントを吸着式冷凍装置の吸脱着カラムに内蔵すれば、吸脱着エレメントの吸脱着能力が向上するので、これを小型化できるとともに加熱源または冷熱源の消費量を低減できる。

【0027】更に、上記吸脱着エレメントのように、コロイダルシリカの吹き付けのみでは奥部まで吹き付けることが十分できないため、コート量が予想したほどの量まで確保できないが、本発明方法の塗り付け方法により、コート量の増大が図れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による吸脱着エレメントの説明図であり、図1(A)は部分的に省略した側面図、図1(B)は図1(A)のX-X線に沿う断面図。

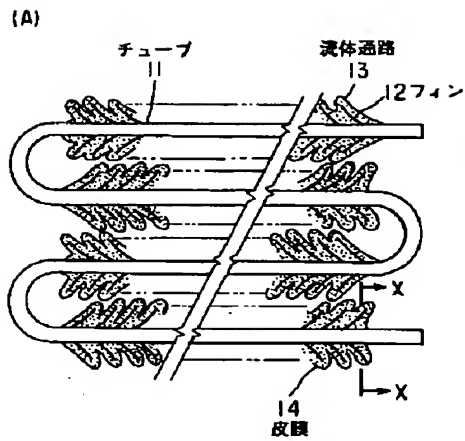
【図2】吸着式冷凍装置の回路図。

【図3】従来の吸脱着エレメントの部分的断面図。

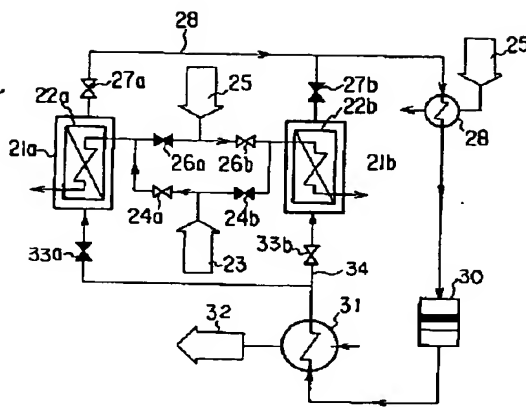
【符号の説明】

11…チューブ、 12…フィン、 13…流体通路、 14…皮膜。

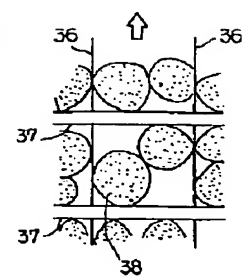
【図1】



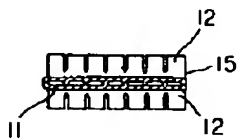
【図2】



【図3】



(B)



フロントページの続き

(72)発明者 北島 一男

愛知県名古屋市中村区岩塚町字九反所60番

地の1 中菱エンジニアリング株式会社内